

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-205449**

(43) Date of publication of application : 06.09.1991

(51)Int.Cl.

C08L 67/03
C08K 7/14
/(C08L 67/03
C08L 25:18)

(21)Application number : 02-000855

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.01.1990

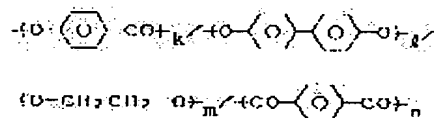
(72)Inventor : INOUE SHUNEI
OKAMOTO MASARU
ICHIKAWA YASUNORI

(54) PRODUCTION OF FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. giving a molded article excellent in the flame retardance, heat resistance, mechanical properties, and appearance by melt mixing a liq. crystal polyester, a high-molecular flame retardant, and a filler in a specified ratio under specific conditions.

CONSTITUTION: In producing the title compsn. comprising 100 pts.wt. liq. crystal polyester (e.g. a compd. of the formula wherein $k/l/m/n=75/10/15/25$), 0.2-30 pts.wt. high-molecular weight flame retardant (e.g. a brominated polystyrene), and 5-200 pts.wt. filler (e.g. a glass fiber), the polyester is melt mixed first with the retardant first and then with the filler, or vice versa.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-205449

⑤ Int. Cl.⁵
C 08 L 67/03
C 08 K 7/14
//C 08 L 67/03
25:18)

識別記号

LPA
KKF

庁内整理番号

8933-4J
7167-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)9月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 難燃化樹脂組成物の製造方法

⑮ 特 願 平2-855

⑯ 出 願 平2(1990)1月5日

⑰ 発 明 者 井 上 俊 英 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発 明 者 岡 本 勝 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 市 川 保 則 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

難燃化樹脂組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 液晶ポリエステル(A) 100重量部、高分子難燃剤(B) 0.2〜30重量部および充填剤(C) 5〜200重量部からなる樹脂組成物を製造する方法において

(i) 液晶ポリエステルと高分子難燃剤(B)を予め熔融混合した後に充填剤(C)を熔融混合するか、または

(ii) 液晶ポリエステルと充填剤(C)を予め熔融混合した後に高分子難燃剤(B)を熔融混合することを特徴とする難燃化樹脂組成物の製造方法。

(2) 上記液晶ポリエステル(A)がエチレンジオキシ単位を必須成分とする請求項1記載の難燃化樹脂組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、難燃性がすぐれ、かつ良好な耐熱性、機械的性質および成形品外観を備えた難燃化ポリエステル組成物に関するものである。

<従来の技術>

近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、なかでも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶ポリマがすぐれた流動性と機械的性質を有する点で注目され、機械部品、電気・電子部品などに用途が拡大されつつある。

一方、これらの工業材料には、一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に、火炎に対する安全性、すなわち難燃性が強く要求されている。

一般に液晶ポリマは、耐燃焼性を持っており、直接火炎にさらされると自己発泡的に炭化層を形成する性質のあることが知られている。

しかしながら、アルキレングリコールとジカルボン酸から得られるポリエステルにアシルオ

キシ芳香族カルボン酸を共重合した液晶ポリエステル（たとえば特公昭56-18016号記載ポリマ）は、脂肪族成分を含有するために薄肉成形品（1/32"）での難燃性が、全芳香族液晶ポリエステルに比べ不十分であることがわかった。

＜発明が解決しようとする課題＞

そこで、特公昭56-18016号記載ポリマに種々の難燃剤を添加した結果、薄肉成形品（1/32"）の難燃性も必ずしも十分とはいえず、良好な耐熱性、機械物性および成形品外観を有する成形品が得られないなどの問題もあることがわかった。よって本発明は、難燃性、耐熱性、機械的性質にすぐれるとともに、良好な成形品外観を有する難燃化ポリエステル組成物を得ることを課題とする。

＜課題を解決するための手段＞

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、液晶ポリエステル(A)、高分子難燃剤(B)および充填剤(C)を特定の条件下で溶解

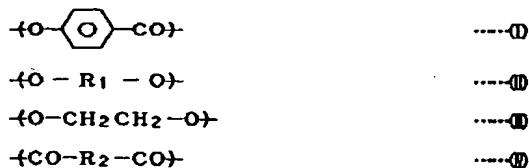
混合することにより本発明が達成できることを見出し本発明をなすに到った。すなわち本発明は液晶ポリエステル(A) 100重量部、高分子難燃剤(B) 0.2~30重量部および充填剤(C) 5~200重量部からなる樹脂組成物を製造する方法において、

(i) 液晶ポリエステルと高分子難燃剤(B)を予め溶解混合した後に充填剤(C)を溶解混合するか、または

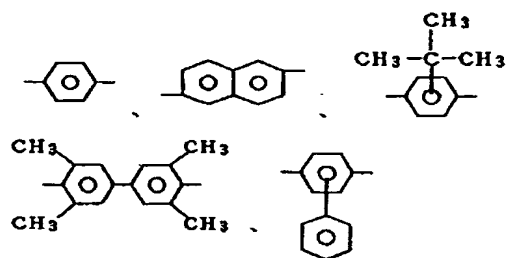
(ii) 液晶ポリエステルと充填剤(C)を予め溶解混合した後に高分子難燃剤(B)を溶解混合することを特徴とする難燃化樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

本発明でいう液晶ポリエステルは、芳香族オキシカルボキシレート単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた単位からなる溶解成形可能な液晶ポリエステルであり、好ましくは下記構造単位①~④から選ばれたポリエステルである。

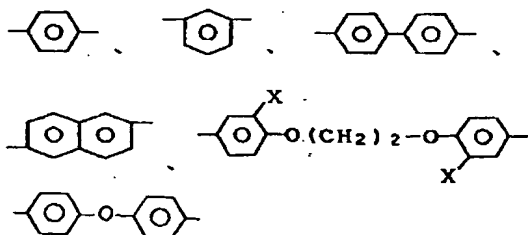
- 3 -



(ただし式中のR₁は



から選ばれた1種以上の基を示す、R₂は



- 5 -

- 4 -

から選ばれた1種以上の基を示す。ただし式中Xは水素原子または塩素原子を示す。また、構造単位④は構造単位〔①+②〕と実質的に等モルである。）

これらのうち最も好ましくは①~④からなるポリエステルであり、R₁として

そして上記構造単位①~④のうち、構造単位〔①+②〕は〔①+②+③〕の75~95モル%であり、好ましくは82~93モル%、さらに好ましくは85~90モル%である。また構造単位④は〔①+②+③〕の25~5モル%であり、好ましくは18~7モル%、さらに好ましくは15~10モル%である。構造単位〔①+②〕が〔①+②+③〕の95モル%より大きいと溶解流動性が低下して重合時に固化し、75モル%より小さいと耐熱性が不良となり好ましくない。また、構造単位①/②モル比は75/25~95/5であり、好ましくは78/2

- 6 -

2~93/7である。75/25未満であったり、95/5より大きい場合には耐熱性、流動性が不良となり、本発明の目的を達成することができない。また、構造単位⑧は構造単位〔⑩+⑪〕と実質的に等価である。

本発明に用いる液晶ポリエステルの製造方法については特に限定するものではなく、公知のポリエステルの重合方法に準じて製造できる。

また本発明で使用する液晶ポリエステルの溶解粘度は10~15,000ポイズが好ましく、特に20~5,000ポイズがより好ましい。

なお、この溶解粘度は(液晶開始温度+40℃)でずり速度1,000(1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

一方、このサーモトロピック液晶ポリエステルの対数粘度は0.1 g/α濃度60℃のベンタフルオロフェノール中で測定可能であり、構造単位⑩~⑪からなるポリエステルでは0.5~5.0 α/gが好ましく、1.0~3.0 α/g特に好

ましい。

本発明に用いられる高分子発熱剤とは臭素原子および/またはリン原子を含有する高分子であり、臭素系高分子発熱剤としては臭素含有量20重量%以上のものが好ましい。具体的には臭素化ポリカーボネート(たとえば臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマーあるいはそのビスフェノールAとの共重合体)、臭素化エポキシ化合物(たとえば臭素化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化フェノール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるモノエポキシ化合物)、ポリ(臭素化ベンジルアクリレート)、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノールA、塩化シアメルおよび臭素化フェノールの重合体、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリα-メチルスチレンなどのハロゲン化されたポリマやオリゴマーあるいは混合物が挙げられ、なかで

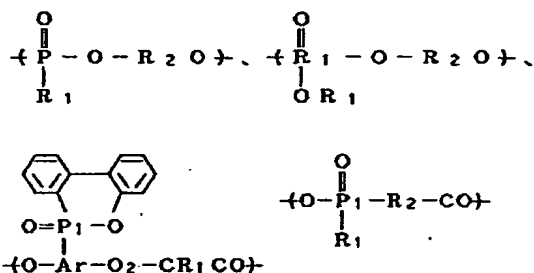
- 7 -

も臭素化エポキシオリゴマーまたはポリマ、臭素化ポリスチレン、架橋臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルおよび臭素化ポリカーボネートが好ましく、臭素化ポリスチレンが特に好ましく使用できる。

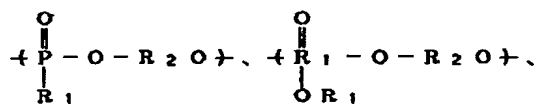
これらの高分子発熱剤の添加量は液晶ポリエステル100重量部あたり、0.2~30重量部が好ましく、より好ましくは0.5~20重量部であるが、発熱性は液晶ポリエステルの前記構造単位⑩の共重合量と密接な関係があるため、構造単位⑩を含有する時には次のような添加量にするのが好ましい。すなわち臭素系高分子発熱剤の添加量は液晶ポリエステル中の構造単位⑩の100重量部に対して60~280重量部が好ましく、100~200重量部が特に好ましい。

一方、本発明において用いられるリン系高分子発熱剤としては下記構造単位からなるポリマを挙げることができる。

- 8 -



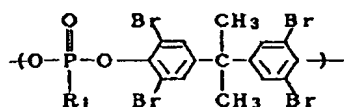
そしてこれらのうち最も好ましい有機リン化合物は下記ポリマである。



なお、これらのポリマは一部が金属塩であってもよい。このポリマの添加量は構造式⑩、⑪、⑫および⑬からなる液晶ポリエステル100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは0.5~15重量部であり、液晶ポリエステル中の構造単位⑩の100重量部に対して2~150重量部が好ましく、10~100重量部が特に

好ましい。

また、本発明における高分子難燃剤は下記構造単位からなるポリマのように臭素およびリン原子を含有したポリマであってもよい。



本発明の液晶ポリエステルにおいて前記構造単位Ⅲを含有する時には構造単位Ⅲが構造単位Ⅰ〔Ⅰ+Ⅱ+Ⅲ〕の5～25モル%であり、前記の難燃剤添加量でUL94規格の垂直型燃焼テスト(ASTM D790規格)で1/32"厚みでV-0にすることができる。構造単位Ⅲが5モル%未満では、液晶ポリエステルの融点が高くなるため難燃剤によって熔融時に液晶ポリエステルが分解し重合低下が起こり、充填剤を添加しても機械物性が低下したり、燃焼時に成形品がドリップしたりして好ましくない。一方、構造単位Ⅲが25モル%より多いと荷重たわみ温度などの耐熱性が大きく低下するのみな

らず、難燃性を付与するには多量の有機臭素化合物またはリン化合物を添加する必要があったり、アンチモン化合物などの難燃助剤をさらに添加する必要があるため、耐熱性や機械的特性が大きく低下するため好ましくない。

本発明における樹脂組成物は、液晶ポリエステル(A)と高分子難燃剤(B)、または充填剤(C)を予め熔融混合した後に前者の場合には充填剤(C)を、また後者の場合には高分子難燃剤(B)を熔融混合することが必須であり、液晶ポリエステル(A)と高分子難燃剤(B)および充填剤(C)を同時に添加する際には、難燃性や機械的特性が十分とはいえず好ましくない。

この原因は、液晶ポリエステル(A)、高分子難燃剤(B)および充填剤(C)を同時に熔融混合せしめる際には充填剤(C)が液晶ポリエステル(A)への高分子難燃剤(B)の分散性を防げるためと思われる。

そして最も好ましい方法は、液晶ポリエステル(A)と高分子難燃剤(B)を予め熔融混合せし

- 11 -

めた後に充填剤(C)を熔融混合せしめる方法である。

本発明において用いることができる充填剤としてはガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ボロンウイスカ繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタンなどの繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。

上記充填剤中、ガラス繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、たとえば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるい

- 13 -

- 12 -

は集束されていてもよく、またシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されていてもよい。なお、これらの充填剤の添加量は液晶ポリエステル(A)100重量部に対して5～200重量部であり、10～150重量部が好ましい。本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤(たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など)、紫外線吸収剤(たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および脱型剤(モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリアルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど)、染料(たとえばニトロシウムなど)および顔料(たとえば酸化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど)を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特

- 488 -

- 14 -

性を付与することができる。

本発明の樹脂組成物の熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえばバンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、200～350℃の温度で熔融混練して組成物とすることができる。その際、充填剤あるいは難燃剤の供給方法としては単軸もしくは二軸押出機を用いて充填剤あるいは難燃剤を押出機途中のサイドフィダーから供給して混練することも可能である。

<実施例>

以下、実施例により本発明を詳述する。

参考例 1

p-ヒドロキシ安息香酸 88.1 重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 15.8 重量部、無水酢酸 90.7 重量部、テレフタル酸 14.1 重量部および固有粘度が約 0.6 dl/g のポリエチレンテレフタレート 24.5 重量部を攪拌翼、射出管を備えた反応容器に仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

- 15 -

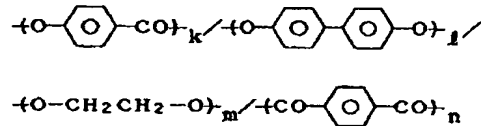
参考例 1 で得た樹脂 (a) 100 重量部と臭素化ポリスチレン ("パイロチェック" 68 PB、日産フェロー製) 7.5 重量部を 300℃に設定した 30 mm φ の二軸押出機により熔融混合した。

このペレット 107.5 重量部とガラス繊維 4.5 重量部を 300℃に設定した 30 mm φ の二軸押出機により熔融混合、ペレタイズした。

次に得られたペレットを住友ネスツール射出成形機プロマット 40/25 (住友重機工業製) に供し、シリンダー温度 300℃、金型温度 90℃の条件で燃焼試験片 (1/32" および 1/8" × 1/2" × 5")、曲げ試験片 (1/8" × 1/2" × 5") を成形した。これらの試験片について外観観察を行うとともに、UL 92 規格にしたがい垂直型燃焼テストを行った。

その結果、本発明の有機臭素化合物を配合したポリエステルは、難燃性が 1/32" V-0、曲げ強度は 1,905 kgf/cm² であり、機械的性

まず窒素ガス雰囲気下に 100～250℃で 5 時間、250～300℃で 1.5 時間反応させたのち、300℃、1 時間で 0.5 mmHg に減圧し、さらに 2.25 時間反応させ、重合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有する樹脂 (a) を得た。



$$K/L/M/N = 75/10/15/25$$

また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して、光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は 264℃であり、良好な光学異方性を示した。このポリエステルの対数粘度 (0.1 g/dl の濃度でペンタフルオロフェノール中、60℃で測定) は 1.96 dl/g であり、304℃、ずり速度 1,000 (1/秒) での熔融粘度は 910 ポイズであった。

実施例 1

- 16 -

質がすぐれるとともに、良好な成形品外観を有することがわかった。

実施例 2

参考例 1 で得た樹脂 (a) 100 重量部とガラス繊維 4.5 重量部を 300℃に設定した 30 mm φ の二軸押出機により熔融混合した。

このペレット 145 重量部と実施例 1 と同一の臭素化ポリスチレン 7.5 重量部を 30 mm φ の二軸押出機により熔融混合、ペレタイズした。

そして実施例 1 と同じく射出成形を行った後に評価を行ったところ、難燃性が 1/32"、V-0、曲げ強度 1,895 kgf/cm² であった。

比較実施例 1

参考例 1 で得た樹脂 (a) 100 重量部と臭素化ポリスチレン ("パイロチェック" 68 PB、日産フェロー製、7.5 重量部とガラス繊維 4.5 重量部を 300℃に設定した、30 mm φ の二軸押出機により熔融混合、ペレタイズ化した。そして実施例 1 と同じく射出成形を行った後に評価を行ったところ難燃性が 1/32"、V-

2、曲げ強度1,810 kgf/cm²であった。

<発明の効果>

本発明の難燃性ポリエステル組成物によって難燃性、機械的特性、耐熱性のすぐれた射出成形品を得ることができる。

特許出願人 東レ株式会社

手 続 補 正 書

3.4.-5

平成 年 月 日

特許庁長官 植 松 敏 昭



1. 事 件 の 表 示

平成2年特許願第855号

2. 発 明 の 名 称

難燃化樹脂組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
名 称 (315) 東レ株式会社
代表取締役社長 前 田 勝 之 助



4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補 正 の 対 象

明細書の
「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

方 式
審 査



- 19 -

(1) 明細書第2頁第3行~第4行目

「難燃化ポリエステル組成物」を「難燃化樹脂組成物の製造方法」と補正する。

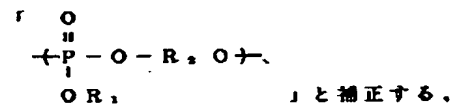
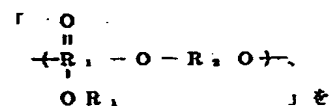
(2) 同第3頁第15行~第16行目

「難燃化ポリエステル組成物」を「難燃化樹脂組成物の製造方法」と補正する。

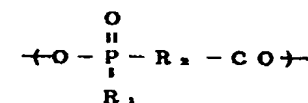
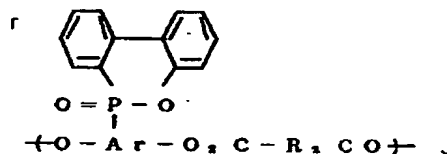
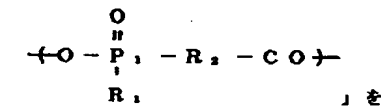
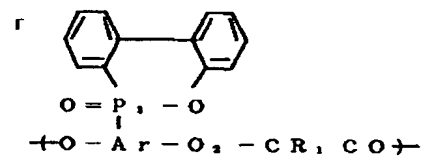
(3) 同第9頁第6行目

「高分子難燃剤」を「臭素系高分子難燃剤」と補正する。

(4) 同第10頁第1行目



(5) 同第10頁第2行目

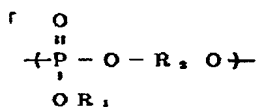
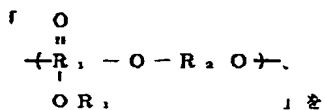


(ただし、R₁ は水素原子または一価の有機残基を、R₂ は2価の有機残基を示す。)と補正する。

- 2 -

- 3 -

(6) 同第10頁第5行目



(ただし、R₁は水素原子または一価の有機残基を、R₂は2価の有機残基を示す。)」と補正する。

(7) 同第11頁下から第13行目

「本発明の」を

「(ただし、R₁は水素原子または一価の有機残基を示す。)

本発明の」と補正する。

(8) 同第14頁第16行目

「ニトロシウム」を「ニグロシン」と補正する。